

全有機ハロゲン化合物の水環境中における存在実態調査 と淡水藻類を用いた生態リスク評価

京都大学 地球環境学堂 藤井滋穂

1. はじめに

フッ素を含んだ有機化合物（有機フッ素化合物）はほとんどが人工的に合成され、その有用性から人間活動に多様に利用されている。その一種であるペルフルオロ化合物類（PFCs）は2000年頃から環境中での残留性が指摘されはじめ、Emerging POPsとして問題視されるようになった。今日では、代表的なPFCsであるPFOSやPFOAはWHOの飲料水ガイドライン改定の対象項目に指定され、日本においても2009年に水道水質基準の要検討項目に指定された。さらに、2016年5月にはU.S.EPAがPFOSとPFOAの合計値で70 ng/Lという飲料水に対する健康指針値を発表する²⁾など、世界的に規制が強化されつつある。そのような背景の中、本研究グループでは、全有機フッ素（Total Organic Fluoride: TOF）とPFCsを同時に分析することにより未知の有機フッ素化合物類の汚染実態を把握することを目的とし、2016年に野外調査を実施した³⁾。その結果、琵琶湖・淀川流域の環境水試料（ $n=54$ ）において12種PFCs濃度がTOF濃度に占める割合は平均値で15.9%であり、環境水中には未知の成分を含むTOFがPFCsよりも1オーダー程度高い濃度で存在していることが示唆された。また、見出された水中の全有機ハロゲン化合物（TOX）の分析法はTOFだけではなく、全有機塩素（TOCl）や全有機臭素（TOBr）にも適用できると考えられた。TOClやTOBrは塩素処理やオゾン処理による消毒副生成物として下流環境に負荷していることが報告されており⁴⁾、塩素消毒された水試料の毒性評価値とTOX濃度に高い相関があることが懸念されている^{5) 6)}。そこで本研究では、琵琶湖・流域の環境水中のTOF、TOBr、TOClを一斉に分析し、存在実態を調査した。さらに、採取した試料に対し淡水藻類を用いた生長阻害試験を実施し、生態リスク評価に繋がるデータの取得を試みた。

2. 方法

2.1 琵琶湖・淀川流域における調査

調査概要を表1に示す。2017年の9月～11月の間に、下水処理場放流水9試料、河川水45試料、湖水9試料を採取した。河川水、湖水、下水処理水の採水は既報と同様に行った³⁾。

琵琶湖・琵琶湖流入河川および湖水の調査は2017年9月5日に実施した。琵琶湖流入河川の採水地点の概要を表2に示す。環境白書を参考に流量の多い14河川において採水を行った。この14河川の流域面積の合計は、2,000 km²であり、琵琶湖流域全体3,174 km²の63%を網羅している。琵琶湖湖水の採水地点の概要を表3に示す。琵琶湖湖水の採水地点も環境白書を参考にし、琵琶湖・瀬田川水質測定地点から、琵琶湖流出河川である瀬田川の流出地点を含

表1 調査を実施した施設および地点

調査対象	調査実施日	採取試料(試料数)
琵琶湖、琵琶湖流入河川	2017年9月5日	湖水(9)、河川水(14)
淀川流域および安威川・神崎川 (下水処理放流水含む)	2017年11月28日	河川水(31)、下水処理水(9)

む主要地点9地点、すなわち北湖西岸の2地点、北湖東岸の2地点、北湖の最北端の1地点、南湖西岸の4地点で採水を行った。淀川流域と安威川と神崎川の調査は11月28日に行った。採水地点の概要を表4に示す。瀬田川洗堰から淀川の大堰までの区間の32地点と安威川・神崎川の8地点で採水した。淀川本流を流域ごとに細かくみると、桂川は10地点、宇治川は12地点、木津川は1地点、淀川は9地点、安威川・神崎川は8地点である。各流域の本川および主要な支川に加え、家庭排水や工場廃水由来のPFCsを多く含み淀川流域に対する負荷量が大きいとされる下水処理場8カ所も対象とした。京都府の処理場7カ所、大阪府の処理場1カ所を対象とした。処理区域人口は78,000～772,200人で日最大処理水量は44,100～914,000 m³/dayであった。採水時にはpH、電気伝導度、水温の測定を同時に行った。pHの測定にはB-712 (HORIBA製)、電気伝導度の測定にはB-173 (HORIBA製)を用いた。また、試料を実験室に持ち帰った後、速やかに、溶存有機炭素(DOC)濃度をTOC-V_{CSN} (SHIMADZU)で測定した。また浮遊物質(SS)濃度、揮発性有機物質(VSS)濃度を下水試験法に準拠して測定した。採水地点近傍に国土交通省の水位観測所がある地点で

表2 琵琶湖流入河川の採水地点

ID	採水地点名	採水地点
R1	安曇川	安曇川大橋
R2	石田川	浜分新橋
R3	知内川	百瀬川橋
R4	大浦川	大浦橋上流
R5	田川	弓削橋
R6	姉川	野寺橋
R7	天野川	天野川橋
R8	犬上川	春日大橋
R9	宇曾川	金海橋
R10	愛知川	八幡橋
R11	大同川	乙女橋
R12	日野川	野村橋
R13	野洲川	新庄大橋
R14	大戸川	黒津橋

表3 琵琶湖湖水の採水地点

ID	採水地点名	採水地点
L1	唐橋流心	唐橋
L2	浜大津	浜大津港
L3	堅田	浮見堂北
L4	北小松	北小松漁港北
L5	今津	今津浜
L6	藤ヶ崎	月出
L7	長浜	長浜港
L8	長命寺	長命寺港
L9	杉江	赤野井町湖岸

表4 淀川・安威川流域の採水地点一覧

河川名	ID	採水地点名	採水地点	河川名	ID	採水地点名	採水地点
桂川	K1	宮前橋	桂川	淀川	D1	大谷川	小金井橋
	K2	K処理場	桂川へ放流		D2	船橋川	樟葉橋
	K3	小畑川	落合橋		D3	利根川	放流口近く
	K4	西羽束師川	脇田橋		D4	穂谷川	牧野橋
	K5	鴨川	京川橋		D5	天野川	かささぎ橋
	K6	西高瀬川	天神橋		D6-M	枚方大橋(流心)	
	K7	G処理場	桂川へ放流		D7	芥川	鷺打橋
	K8	G処理場	西高瀬川へ放流		D8-M	鳥飼大橋(流心)	
	K9	F処理場	西高瀬川へ放流		D9	柴島	
	K10	桂大橋	桂川上流		A1	千歳橋	
木津川	U1	御幸橋	木津川、三川合流前	A2	宮島橋		
	U2	L処理場	宇治川へ放流	安威川	A3a	N処理場	安威川へ放流
	U3	淀大橋	宇治川		A3b	N処理場下流	放流口下流
	U4	古川	久御山排水機場		A4	新京阪橋	神崎川との合流前
	U5	隠元橋	宇治川上流	神崎川	A5	小松橋	安威川との合流前
	U6	小栗栖人道橋	山科川上流		A6	吹田大橋	安威川との合流後
	U7	I処理場	山科川へ放流		A7	A水路	工場廃水
	U8	J処理場	山科川へ放流				
	U9	丹後橋	山科川				
	U10	H処理場	宇治川へ放流				
	U11	新高瀬川	新大手橋				
	U12	濠川	大手橋				
	U13	南郷洗堰	瀬田川				

は、当日の河川水位と水位流量曲線(H-Q 式)から流量データを算出した。下水処理放流水は調査日の日放流量を積算した。上記では流量データが得られなかった地点では、採水時に観測した流速と河川の断面積から流量 (m³/day) を算出した。流速の測定には AEM1-D (ALEC ELECTRONICS) を用いた。

2.2 調査試料の分析方法

2.2.1 TOF、TOCl、TOBr の分析方法

前処理は、鈴木 (2016) ³⁾で見出した活性炭吸着-無機ハロゲン除去法に従った。詳細を以下に示す。試料 500 mL に対し、試料の 5% 量の硝酸ナトリウム (0.2 mol/L) を添加して活性炭プリパックドカラム (TXAPPC、三菱ケミカルアナリテック) に通水した後、硝酸ナトリウム

(0.012 mol/L) を 50 mL 通水して無機態ハロゲンを除去した。測定には、燃焼イオンクロマトグラフ (燃焼装置 : AQF-100、イオン吸収ユニット : GA-100、イオンクロマトグラフ : ICS-2000、三菱ケミカルアナリテック) を用いた。測定装置の概略を図 1 に示し、測定条件を表 5 に示す。ポートコントローラーにより試料を燃焼ユニットに導入し 900°C~1,000°C で燃焼させた。次に、燃焼ガスを吸収させた液を ICS-2000 に導入し、ハロゲン化物イオン (F、Cl、Br) 濃度を測定することで、試料中の有機ハロゲン濃度とした。定量は絶対検量線法により行った。本手法で得られた TOF、TOCl、TOBr のピークとの各々の IDL (装置検出下限値) と IQL (装置定量下限値) を図 2 に示す。TOF の IDL と IQL は 14 ng と 46 ng、TOCl の IDL と IQL は 323 ng と 1,058 ng、TOBr の IDL と IQL は 20 ng と 66 ng と算出された。

2.2.2 PFCs および PFCs-FPs の分析方法

炭素数が 4,6,8 の 3 種ペルフルオロアルキルスルホン酸類と炭素数が 4~12 の 9 種ペルフルオロアルキルカルボン酸類の 12 種 PFCs を対象とした。PFCs の内部標準物質には MPFOS、MPFHxA、MPFOA、MPFDA の 4 種類の安定同位体標識物質 (Wellington、純度 99%以上) を用いた。試料はガラス繊維ろ紙 GF/B を用いて溶存態と懸濁態に別した。溶存態は OasisWAX (Waters) に通液して前処理した。溶出液にはメタノール 1 mL と 0.1% NH₄OH を含むメタノール 1 mL を用い、定容して測定前試

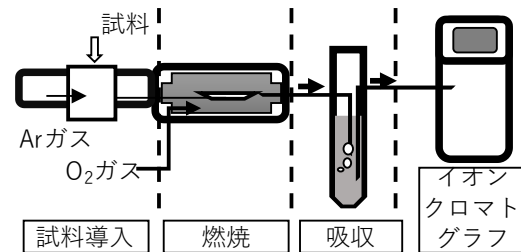


図1 燃焼イオンクロマトグラフィーの概略

表5 燃焼イオンクロマトグラフの測定条件

試料導入部	機器	ABC
	機器	AQF-100
燃焼ユニット	燃焼温度	900-1000°C
	Arガス	200 mL/min.
	O ₂ ガス	400 mL/min.
	機器	GA-100
吸収ユニット	吸収液	KH ₂ PO ₄ (0.1ppm) H ₂ O ₂ (3 ppm) 水溶液
	吸収液量	5 mL
	機器	ICS-2000
イオンクロマトグラフ	カラム	IonPac AS20
	溶離液条件	流量 0.25 mL/min. 水酸化カリウム水溶液
	カラム温度	35 °C
	導入サンプル量	1000 μL

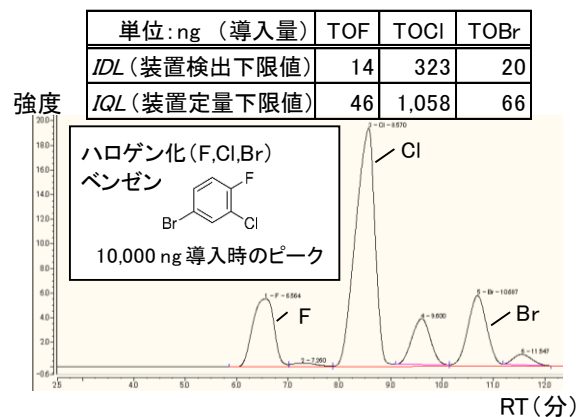


図2 燃焼イオンクロマトグラフにより得られた TOF、TOCl、TOBr 標準物質のピーク

料とした。懸濁態は凍結乾燥 (FDU-2200,EYELA) させた後、15 mL の遠沈管に入れメタノールによる振とう抽出を行った。振とう器には Multi Shaker MMS (EYELA) を用いた。抽出液はシリンジフィルター (孔径 0.2 μm 、Whatman) と ENVI-Carb (250 mg、SUPELCO) に通してクリーンアップして夾雑物を取り除き、測定前試料とした。PFC-FPs の前処理方法は既報⁷⁾に従った。溶存態試料は 250 mL PPCO 製ボトルに入れ、NaOH が 150 mM、ペルオキシ二硫酸カリウムが 60 mM となるように調製した。その後、95°C、24 時間の条件下でオートクレーブを用いて加温した。得られた試料に対して PFCs と同様の前処理方法を行った。懸濁態試料は、メタノールを用いて振とうした抽出液を PPCO 製ボトルに入れ Milli-Q 水で 250 mL

にメスアップし溶存態の PFC-FPs と同様の方法で前処理して測定前試料を調製した。測定は HPLC-ESI-MS/MS (Agilent) により行った。PFCs の測定条件と装置の IDL と IQL を表 6 に示す。カラムに Zorbax Eclipse Plus C18 を、移動相には 5mM 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルを用い、グラジエント条件を設定した。対象とした 12 種類の PFCs の IQL は 0.02 ng/mL~0.08 ng/mL であり、低濃度の範囲でも良好な測定精度であった。定量は絶対検量線法により行った。

2.3 藻類生長阻害試験

本試験は真野ら (2015) の方法⁸⁾を参考に、試料量が少量で済み、一度に多くの試験ができる 96 穴マイクロプレートを用いて実施した。被験生物は単細胞緑藻ムレミカヅキモ (*Pseudokirchneriella subcapitata*) (NIES-35 株) とし、試験培地には AAP 培地を用いた。試験条件は初期生物量 5×10^5 cells/mL、温度 24°C、照度約 3000 Lux、振とう速度 100 rpm とした。72 時間の試験終了後、マイクロプレートリーダー (Chromate4300,マイクロニチオン) を用いて各ウェルの吸光度 (波長:450 nm) を測定し、吸光度の増加量と細胞数濃度から検量線を作成し、細胞濃度 (cells/mL) を算出した。開始時と 72 時間後の細胞濃度から生長速度を求め、滅菌水を用いた対照区の生長速度との比較から生長阻害率 (%) を得た。試験は 3 種類実施した。1 つ目の試験では本研究で採取した河川水 12 試料と下水処理水 8 試料を試験水とした。2 つ目の実験では過年度の調査により安威川において高濃度で検出されてきた PFHxA を 7 点の濃度水準 (無添加、0.01, 0.1, 1, 10,100, 1,000 mg/L) で滅菌水に添加して試験水とした。比較対象として、1 つ目の実験結果で異なる生長阻害率を示した同地域の 2 種類の試料 (A3a:N 処理場放流水と A7:味生水路) への添加系も作成した。3 つ目の試験ではハロゲン化合物の生物影響の検討を目的とし、ナフタレン、塩素化ナフタレン (1-Chloronaphthalene)、臭素化ナフタレン (1-Bromonaphthalene) を 5 点の濃度水準 (0.001,0.01, 0.1, 1, 10 mg/L) で滅菌水に添加して試験水とした。

表6 PFCsの測定条件

物質名	Parent Ion (m/z)	Daughter Ion (m/z)	Collision Energy (eV)	IDL (ng/mL)	IQL (ng/mL)
PFBuS	299	80	30	0.024	0.080
PFHxS	399	80	55	0.011	0.037
PFOS	499	80	55	0.014	0.045
PFBA	213	169	2	0.006	0.022
PFPeA	263	219	2	0.020	0.065
PFHxA	313	269	2	0.017	0.057
PFHpA	363	319	2	0.019	0.064
PFOA	413	369	5	0.005	0.016
PFNA	463	419	5	0.008	0.027
PFDA	513	469	5	0.010	0.033
PFUnDA	563	519	5	0.008	0.026
PFDoDA	613	569	5	0.006	0.021
MPFOS	503	80	55	-	-
MPFHxA	315	271	5	-	-
MPFOA	417	373	5	-	-
MPFDA	515	471	5	-	-

IDL: 装置検出下限値、IQL: 装置定量下限値

3. 結果

3.1 琵琶湖・淀川流域における全有機ハロゲン化合物と PFCs の存在実態

3.1.1 全有機ハロゲン化合物

琵琶湖・淀川流域における全有機ハロゲン化合物の汚染現況を図 3 に示す。全有機フッ素化合物 (TOF) は全 63 地点のうち 62 地点から検出され、54 地点で濃度の定量結果が得られた (定量下限値: 92 ng-F/L)。全地点中で最高濃度が検出された地点は安威川流域の A6 (味生水路) で 71,800 ng-F/L であった。昨年度の調査では 28,100 ng-F/L で検出されており、特定汚

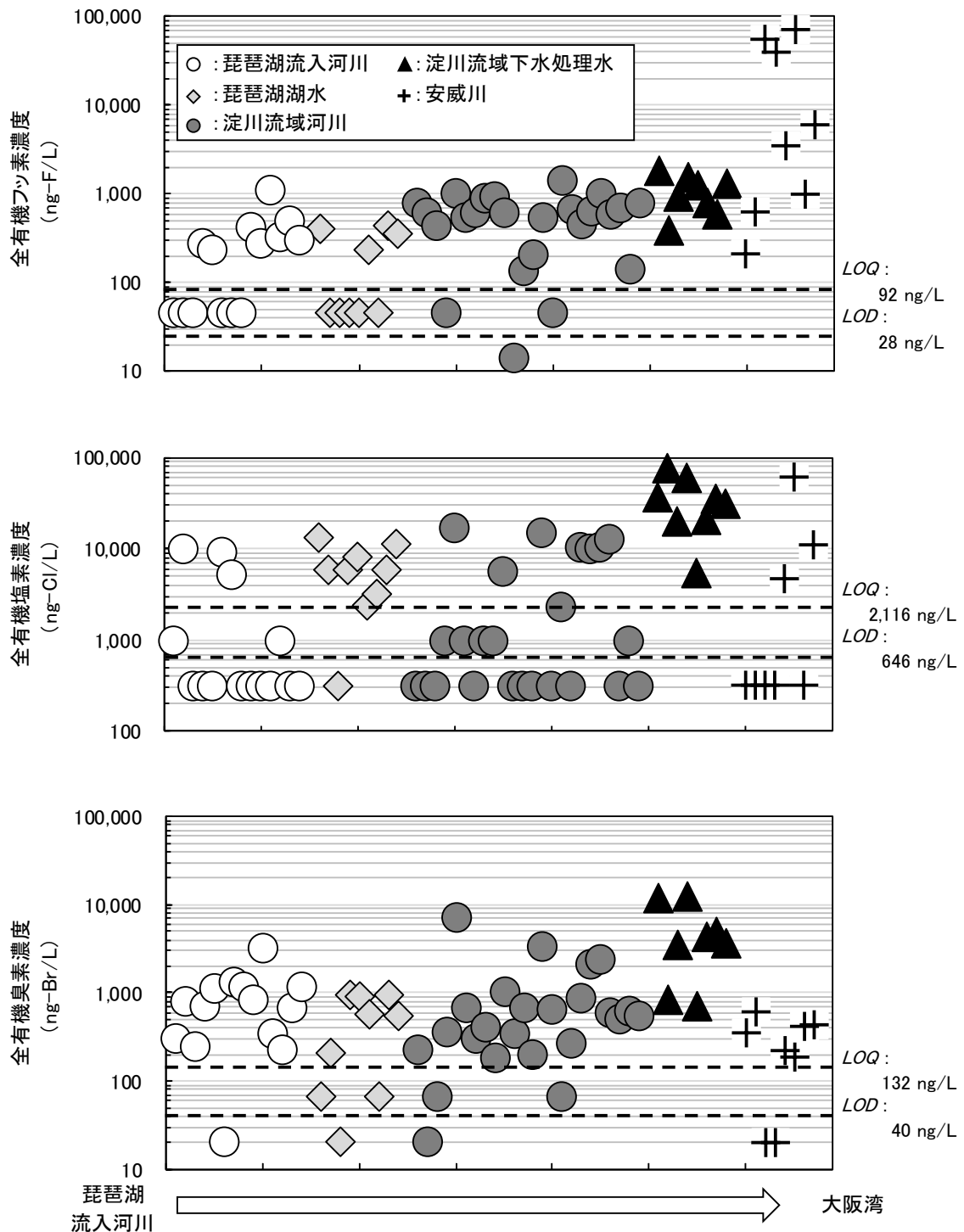


図3 琵琶湖・淀川流域における全ハロゲン化合物の汚染現況 (2017年11月28日調査)

染源である可能性が示唆された。試料群別の幾何平均値を比較すると、琵琶湖流入河川は 150 ng-F/L、琵琶湖湖水は 110 ng-F/L、淀川流域河川は 400 ng-F/L、淀川流域下水処理場は 970 ng-F/L、安威川・神崎川は 5,100 ng-F/L であり、下水処理水中の濃度が高い傾向や特定の汚染源が存在することが示唆された。

全有機塩素化合物 (TOCl) は全 63 地点のうち 37 地点から検出され、30 地点で濃度の定量結果が得られた (定量下限値: 2,100 ng-Cl/L)。全地点中で最高濃度が検出された地点は宇治川流域の U8 (J 処理場) で 77,200 ng-Cl/L であった。試料群別の幾何平均値を比較すると、琵琶湖流入河川は 750 ng-Cl/L、琵琶湖湖水は 4,400 ng-Cl/L、淀川流域河川は 1,200 ng-Cl/L、淀川流域下水処理場は 28,800 ng-Cl/L、安威川・神崎川は 1,400 ng-Cl/L であり、下水処理水中の濃度が高い傾向があった。また、TOF とは濃度分布が異なり、都市部の排水が汚染源となっている可能性が示唆された。

全有機臭素化合物 (TOBr) は全 63 地点のうち 59 地点から検出され、52 地点で濃度の定量結果が得られた (定量下限値: 130 ng-Br/L)。全地点中で最高濃度が検出された地点は宇治川流域の U2 (L 処理場) で 12,100 ng-Br/L であった。試料群別の幾何平均値を比較すると、琵琶湖流入河川は 550 ng-Br/L、琵琶湖湖水は 250 ng-Br/L、淀川流域河川は 460 ng-Br/L、淀川流域下水処理場は 3,500 ng-Br/L、安威川・神崎川は 170 ng-Br/L であり、TOF とは濃度分布が異なることが示唆された。また、TOCl と同様に下水処理水中の濃度が高い傾向があり、都市部の排水が汚染源となっている可能性が示唆された。今後は TOCl や TOBr に占める消毒副生成物の存在比率を調査することで、発生源を検討する必要がある。

淀川流域主要地点における全有機ハロゲン化合物の負荷量の分布を図 4 に示す。TOF では、琵琶湖流出時において 1,800 g-F/day であった負荷量が流下過程で増加し、淀川下流の D8-M (鳥飼大橋) においては 11,000 g-F/day であった。なお、桂川、宇治川、木津川の三川合流前の負荷量の和は 15,880 g-F/day であった。TOCl では、琵琶湖流出時において 57,000 g-Cl/day、淀川下流の D8-M (鳥飼大橋) において 4,600 g-Cl/day (<LOQ: 定量下限値) であった。また桂川、宇治川、木津川の三川合流前の負荷量の和は 36,600 g/day であった。TOBr では、琵琶湖流出時において 290 g-Br/day (<LOQ) であった負荷量が流下過程で増加し、淀川下流の D8-M (鳥飼大橋) において 7,600 g-Br/day であった。また桂川、宇治川、木津川の三川合流前の負荷量の和は 5,400 g/day であった。これらの結果をまとめると、TOF と TOBr については流下するに従って負荷量が増加したのに対し、TOCl については流下過程における傾向はみられなかった。この原因としては、底質や大気などの別媒体への移行や、分解して無機化が進んだ可能性がある。今後は、各現象についてさらに検討を進める必要がある。

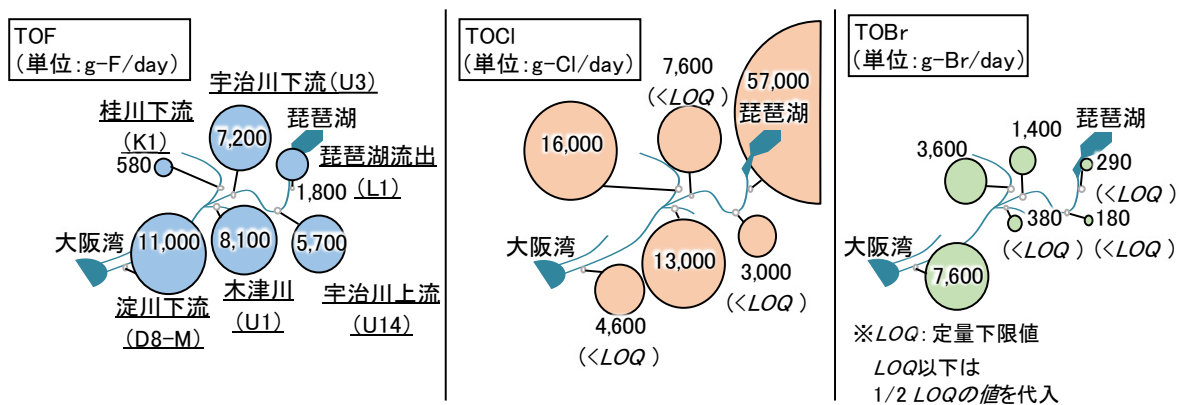


図4 淀川流域の主要地点におけるTOF, TOCl, TOBrの負荷量分布

3.1.2 PFCs

琵琶湖における12種PFCsの合計濃度(Σ12種PFCs)と全有機フッ素(TOF)の濃度の分布を図5に示す。なお、単位はΣ12種PFCsとTOFの濃度が比較できるようにng-F/Lで示した。流入河川では、Σ12種PFCs濃度は5.8 ng-F/L (R6: 姉川) ~ 33.9 ng-F/L (R1: 安曇川)の範囲で検出され、平均値11.8 ng-F/L、中央値10.0 ng-F/Lであった。2016年の調査結果ではΣ12種PFCs濃度の平均値は30.9 ng-F/L、中央値は30.2 ng-F/Lであり、全体的に濃度が低減傾向にあった。一方で、TOFは調査した全13地点から検出され、7地点で濃度が定量された。最高値は1,100 ng-F/L (R11: 大同川)であり、平均値270 ng-F/L、中央値270 ng-F/Lであった。

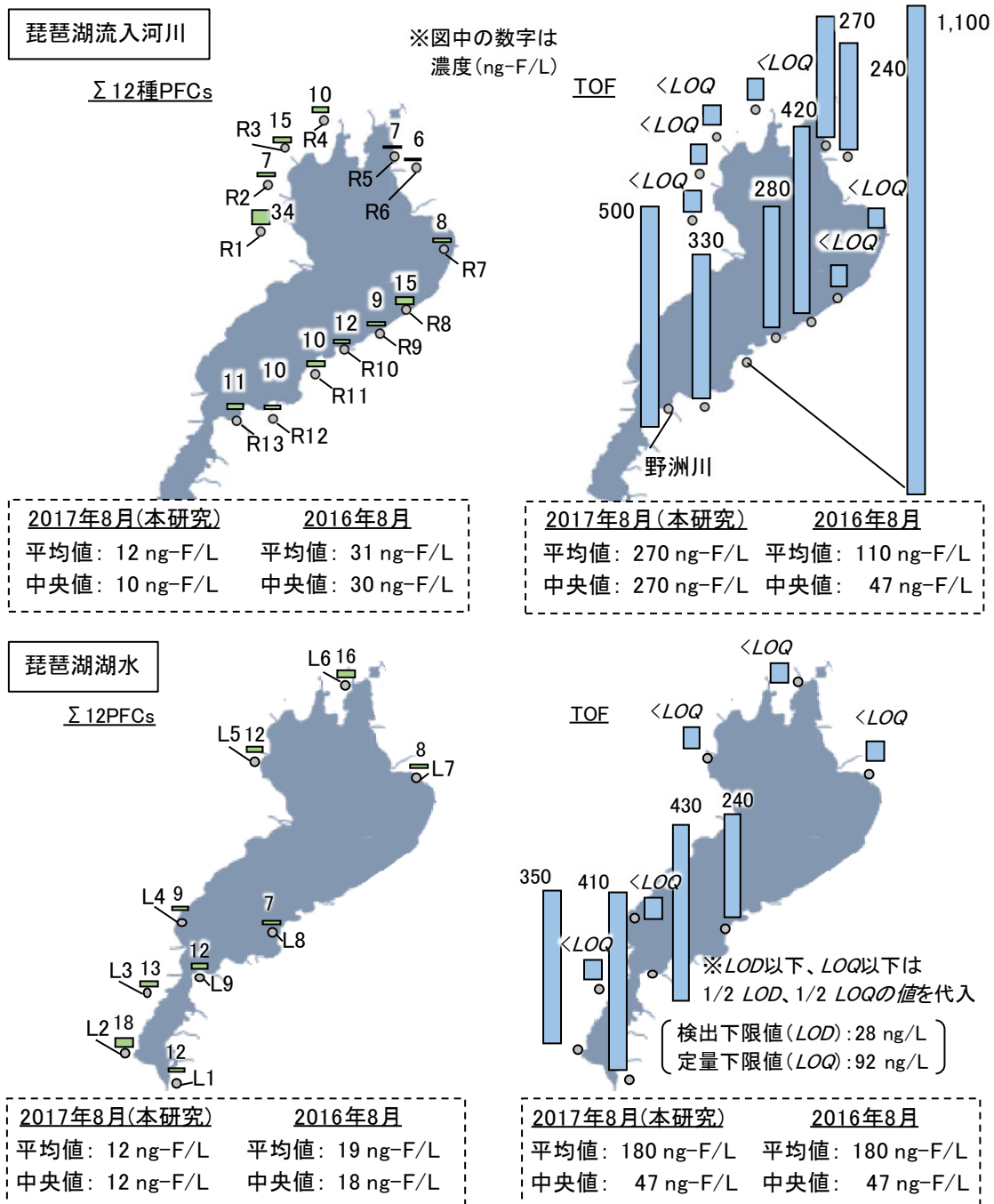


図5 琵琶湖流入河川および湖水におけるΣ12種PFCsとTOFの濃度分布 (2017年9月5日調査)

本研究グループによる 2016 年の調査結果では TOF 濃度の平均値は 110 ng-F/L、中央値は 47 ng-F/L であり、全体的に濃度が増加傾向にあった。

湖水では、 Σ 12 種 PFCs 濃度は 7.1 ng-F/L (L8:長命寺) ~33.9 ng-F/L (L2:浜大津) の範囲で検出され、平均値は 11.9 ng-F/L、中央値は 12.2 ng-F/L であった。2016 年の調査結果では Σ 12 種 PFCs 濃度の平均値は 18.8 ng-F/L、中央値は 18.3 ng-F/L であり、湖水中の PFCs も流入河川と同様に全体的に濃度が低減傾向にあった。一方で、TOF は調査した全 9 地点から検出され、4 地点で濃度が定量された。最高値は 430 ng-F/L (L9:杉江) であり、平均値 180 ng-F/L、中央値 47 ng-F/L であった。2016 年の調査結果では TOF 濃度の平均値は 180 ng-F/L、中央値は 47 ng-F/L であり、今年度の結果と同様であったが、南湖の南や東側で 2016 年よりも全体的に高濃度の傾向があった。以上の結果から、流入河川と湖水において PFOS と PFOA の合計値、さらには 12 種 PFCs の合計値についても 70 ng/L を超過した地点はなく、PFCs としての汚染は低減傾向にあった。しかしながら、全有機フッ素の濃度は増加傾向にあり、PFCs に代わって使用される物質が増え、環境中に存在する有機フッ素化合物が多様化している可能性が示唆された。

淀川流域および安威川流域における PFCs の汚染現況を図 6 に示す。本研究グループのこれまでの調査と同様に PFOA および PFHxA の検出濃度および検出頻度が高かった。淀川流域河川 (25 地点) では PFOS が最高濃度 20.9 ng/L (D3:利根川)、PFOA が最高濃度 47.5 ng/L (D3:利根川)、PFHxA が最高濃度 41.1 ng/L (K1:桂川宮前橋)、 Σ 12 種 PFCs が最高濃度 103.9 ng/L (D3:利根川) で検出された。淀川流域下水処理場 (8 処理場) では K9 (F 処理場) において PFOS が 19.3 ng/L、PFOA が 68.6 ng/L、PFHxA が 16.8 ng/L、 Σ 12 種 PFCs が 136.5 ng/L で検出され、いずれも同流域処理場で最高濃度であったことから、淀川流域における主な汚染源の一つであることが示唆された。次に、安威川と神崎川 (8 地点) では A3a (N 処理場) において PFOS が 348 ng/L、PFHxA が 3,219 ng/L、 Σ 12 種 PFCs が 3,919 ng/L の最高濃度で検出さ

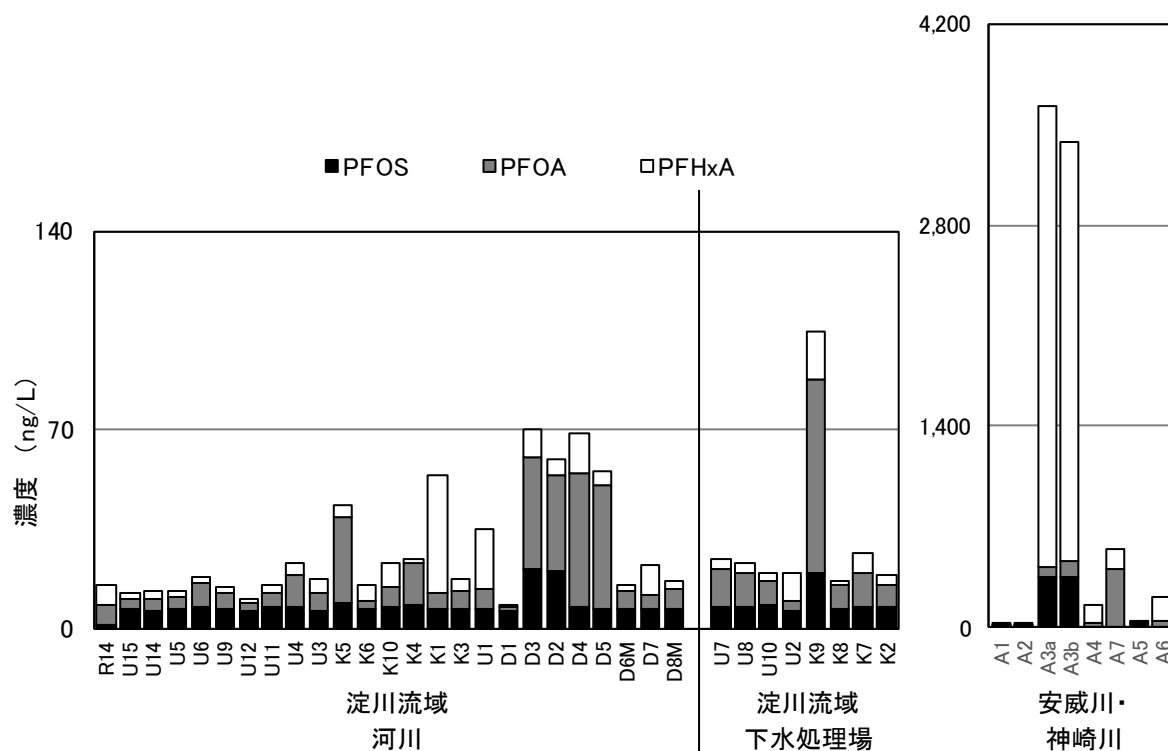


図6 淀川流域と安威川流域におけるPFOS、PFOA、PFHxAの汚染現況 (2017年11月28日調査)

れた。PFOAはA7(味生水路)で最高濃度の396 ng/Lで検出された。安威川流域では、琵琶湖流入河川、琵琶湖湖水、淀川流域河川、淀川流域下水処理場と比較して顕著に高濃度のPFCsが排出されており、とりわけPFHxAが高濃度で負荷していることが確認された。一方で、2016年の調査結果では安威川流域のPFHxA濃度の中央値は123,00 ng/Lであったことから、PFHxAの排出量は昨年よりも低減されている可能性が示唆された。淀川流域および安威川流域(全41地点)について、PFOSとPFOAの合計値がU.S.EPAの飲料水の健康指針値70 ng/Lを超過していたのはそれぞれ1地点(K9: F処理場)と3地点(A3a: N処理場、A3b: N処理場下流、A7味生水路)であった。なお、 Σ 12種PFCsの濃度を70 ng/Lと比較すると全体の24%(10/41地点)で超過しており2016年の調査結果の68%と比較すると減少したものの、総PFCs汚染によるヒトの健康や生態への複合的なリスクが懸念された。

本研究の調査地点を対象にTOFに占める12種PFCsと12種PFCs生成ポテンシャル(12PFCs-FPs)の存在比率を算出した結果を図7に示す。なお、TOF濃度が定量下限値以下であった地点は除いた。全50試料の平均値は12種PFCsのみの場合で4.3%、12種PFC-FPsを加えた場合で11.1%であった。2016年度の調査結果では、全54試料の平均値は12種PFCsのみの場合でも15.9%あり、PFCs自体の存在比率は減少傾向にあった。各試料群別の平均値を比較すると、12種PFCsのみの場合、琵琶湖流入河川で2.7%、琵琶湖湖水で3.5%、淀川流域河川で5.1%、淀川流域下水処理場で3.7%、安威川・神崎川で4.9%であった。12種PFC-FPsを加えた場合、琵琶湖流入河川で2.7%、琵琶湖湖水で3.5%、淀川流域河川で25.0%、淀川流域下水処理場で11.3%、安威川・神崎川で12.2%であった。上流地域である琵琶湖流入河川や湖水ではPFC-FPsはほとんど検出されず、TOFへの寄与はほぼなかった。一方で、都市河川が含まれる淀川流域の河川や下水処理場、安威川や神崎川では12種PFC-FPsを加えることにより、TOFに占める比率がそれぞれ4.9倍、3.1倍、2.5倍に上昇した。 Σ 12種PFCs-FPsの濃度が Σ 12種PFCsの濃度を上回っていた地点は琵琶湖の試料を除けば全体の82.1%(32/39)あり、淀川流域河川のK6(西高瀬川下流地点)では12種PFCsとPFCs-FPsがTOFに占める比率が100%であった。また、安威川、神崎川はPFCsの高度汚染地域であり、工場件数が多いことから産業由来の排出量が多いと考えられるが、この流域においてもTOFの約88%はPFCs関連ではない化合物が存在していた。つまり、PFCsよりも1オーダー程度高い濃度でPFCsと同様の産業用途で使用された未知の有機フッ素化合物類が同流域に排出されている可能性がある。以上より、今後もTOFとPFCsの調査を継続するとともにPFCs様物質を追跡する必要があることが示唆された。

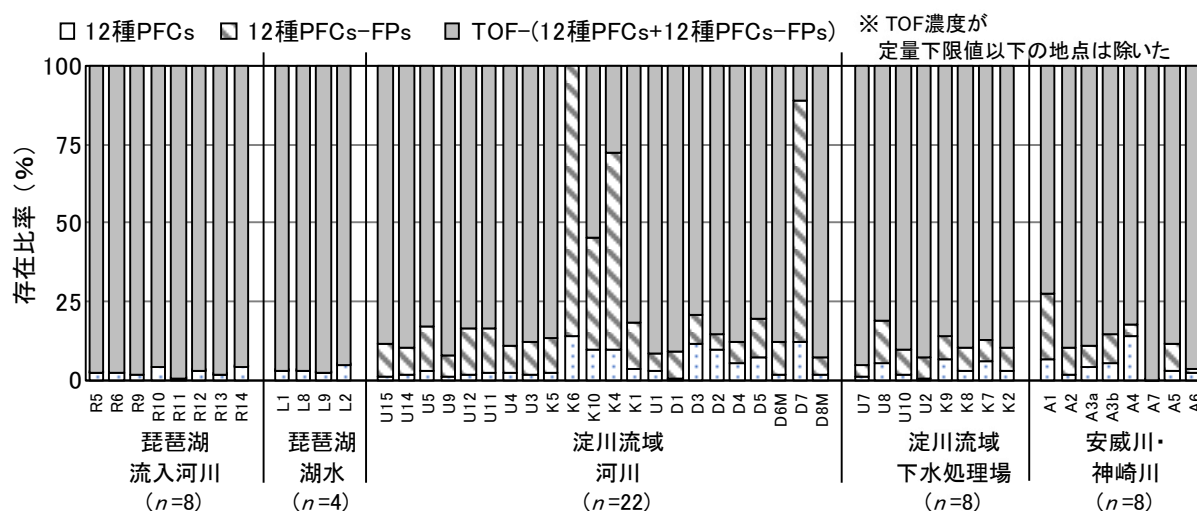


図7 本研究の調査地点におけるTOFに占めるPFCsとPFCs-FPsの存在比率

3.2 淡水藻類を用いた生長阻害試験

淀川流域と安威川流域の20試料に対する試験結果を図8に示す。河川水試料(K1, K5, K6, U1, U3, U5, U6, U9, D6-M, D8-M, A2 A7)の生長阻害率は-2.6% (K1:桂川(宮前橋))~8.0% (A7:味生水路)であり、中央値は3.4%であった。一方で、下水処理水(K2, K7, K8, K9, U2, U7, U8, A3a)の生長阻害率は-5.0% (U2:L処理場)~5.6% (K7:G処理場)であり、中央値は0.2%であった。下水処理水では全8試料中3試料で阻害率がマイナスの値、すなわち、生長が促進されており、河川水と比較しても全体的に低い阻害率となる傾向がみられたことから、処理水中に含まれるリンや窒素などの栄養塩類の濃度が汚染化学物質の影響をマスキングした可能性が示唆された。

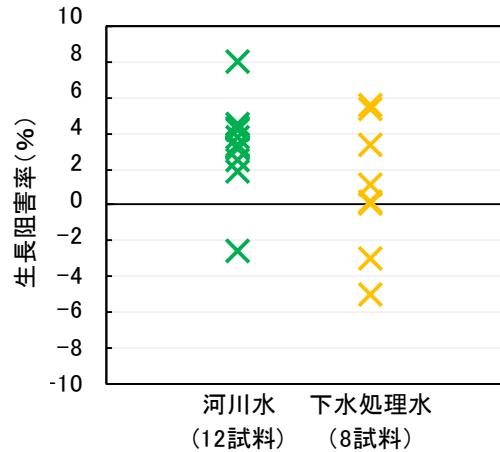


図8 淀川流域と安威川流域の20試料に対する藻類生長阻害試験結果

存在実態調査では、3.1.1項でも示した通り、安威川流域の試料からTOFとTOClが高濃度で検出された。特に、下水処理水のA3a(N処理場)と一部の工場排水が流入していると考えられるA7(味生水路)ではTOFが各々71,800 ng-F/L、55,300 ng-F/L、TOClが各々323 ng-Cl/L (<LOD)、61,600 ng-Cl/Lで検出された。この結果を踏まえて、滅菌水を用いた対照区、A3a、A7に対し同地域の高濃度汚染物質であるPFHxAを添加して行った試験結果を図9に示す。添加濃度に着目すると、どの系においてもPFHxA添加濃度10 mg/L以下では生長阻害率に顕著な差は見られなかった。一方で、試験系別に着目すると、対照区では生長阻害率が50%を超過するのに必要なPFHxA濃度は100 mg/Lであったのに対して、A3aとA7の系では100 mg/L添加試料において生長阻害率が2.0%、7.6%とそれ以下の濃度と大きく変わらなかった。したがって、A3aとA7の試料には汚染化学物質の影響に対するマスキング能があることが確認され、上述の考察とも調和した。また、A3aとA7ではTOCl濃度が顕著に異なることや各試料に占める廃水種が異なることも両者の生長阻害率の差に寄与していると考えられた。次に、これまでの結果では有機ハロゲン化合物の生態影響を評価できなかったことから、滅菌超純水中にナフタレンとそのハロゲン化合物を添加した試験を実施した。結果を図10に示す。

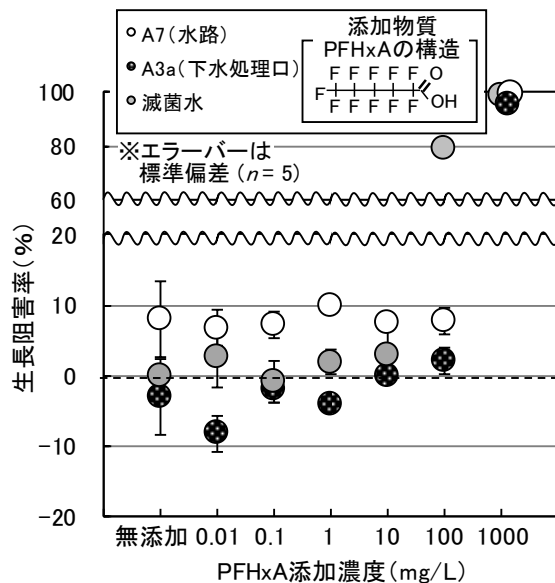


図9 安威川流域2試料のPFHxA添加系における藻類生長阻害試験結果

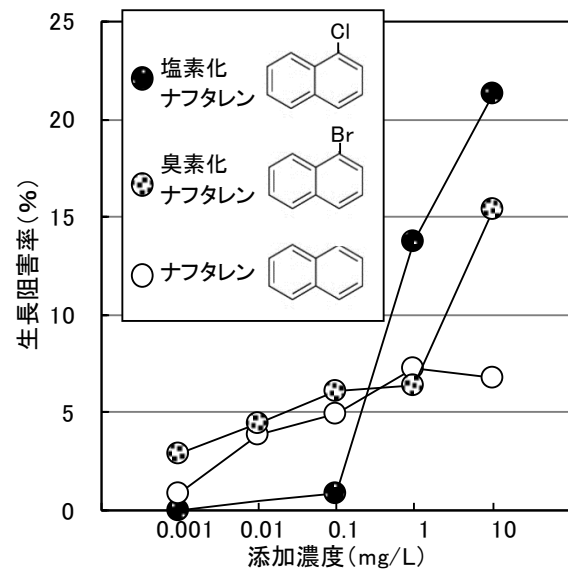


図10 超純水中のナフタレンとそのハロゲン化合物添加系における藻類生長阻害試験結果

添加濃度に着目すると、全ての系で濃度が上昇するにつれて生長阻害率が高くなった。また、試験系別に着目すると、10 mg/L の添加系では、ナフタレンで 6.7%、臭素化ナフタレンで 15.4%、塩素化ナフタレンで 21.3% の生長阻害率が示され、ハロゲン化することでナフタレンが藻類におよぼす負の影響が大きくなることが確認された。

以上より、淡水藻類を用いた生長阻害試験による生態リスク評価として、環境水については共存する他の水質との複合影響やマスクング効果があるために、特定化合物の影響の評価は容易ではないと考えられた。既報⁸⁾では、固相抽出を用いた分画濃縮法等によるマスクング効果の排除が提案されているが、元々の水質をそのまま維持しての評価はできない点などの課題もある。一方で、有機ハロゲン化合物に対して、滅菌した超純水（培地は添加）を用いた添加試験系を構成するなどの試験系を組み立てることにより個別物質の影響評価を簡便・迅速に実施できることが示唆された。

参考文献

- 1) 厚生労働省(2016) 水質基準項目と基準値 (51 項目) <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> Accessed 30 Mar. 2017
- 2) U.S. Environmental Protection Agency (2016) Fact sheet: PFOA and PFOS drinking water health advisories. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf. Accessed 30 Mar. 2017
- 3) 鈴木 (2017) 全有機ハロゲン分析手法を用いた未知の有機フッ素化合物類の汚染分布調査, 平成28年度水質保全研究助成 成果報告書 No.8
- 4) Dong, S., Nguyen, T. H., & Plewa, M. J. (2017). Comparative mammalian cell cytotoxicity of wastewater with elevated bromide and iodide after chlorination, chloramination, or ozonation. *Journal of Environmental Sciences*, **58**, 296-301.
- 5) Echigo, S.; Itoh, S.; Natsui, T.; Araki, T.; Ando, R. (2004) Contribution of brominated organic disinfection by-products to the mutagenicity of drinking water. *Water Sci. Technol.* **50** (5), 321–328.
- 6) Jiang, J., Zhang, X., Zhu, X., & Li, Y. (2017). Removal of intermediate aromatic halogenated DBPs by activated carbon adsorption: a new approach to controlling halogenated DBPs in chlorinated drinking water. *Environmental Science & Technology*, **51**(6), 3435-3444.
- 7) 鈴木ら (2014) 下水処理過程における前駆体からの生成を考慮したペルフルオロカルボン酸類の挙動の検討, 土木学会論文集 G (環境), **70**(7), III_55-III_64
- 8) 真野ら (2015). NF 膜および RO 膜処理による下水再生水の藻類生長阻害試験およびメダカ胚・仔魚期短期毒性試験による毒性低減効果の評価, 土木学会論文集 G (環境), **71**(7), III_179-III_187.